## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Publication number: SHO59(1984)-171546 Date of publication of application: September 28, 1984

Int. Cl.

A 61 F 1/00

Application number: SHO58-46775

Date of filing: March 18, 1983

Applicant: NGK SPARK PLUG CO., LTD

Inventors: Kondo Kazuo, et.al.

## FILLER FOR BONE SUBSTITUTE

[Problem to be Solved]

An alumina sintered body has been studied for use as an artificial substitute bone material in place of acrylic cement. However, alumina substantially has poor adhesion with a living body and thus is not yet in practical use.

# [Solution]

The present invention provides a filler for bone substitute for filling a defect in a bone after resection of a bone tumor, the filler comprising a calcium phosphate sintered body and having a polyhedral or spherical shape with or without protrusions and/or cavities formed on a surface thereof. The shape of the calcium phosphate sintered body is not limited to a usual polyhedral or spherical shape. A surface of calcium phosphate sintered body may have a plurality of cavities and protrusions formed at the formation thereof.

For example, a spherical filler having cavities formed thereon is produced by the following processes.

Commercially available  $H_3PO_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , and  $Al_2O_3$  were weighed and mixed so that a mixture comprises 47 mol % of  $P_2O_5$ , 2.5 mol % of BaO, 49.5 mol % of CaO, and 1.0 mol % of  $Al_2O_3$  after sintering. The mixture was then sintered at  $1300\Box$  for 5 hours to give a molten mixture. The molten mixture was rapidly cooled by water to obtain a frit 1. The frit 1 was crushed by a trammel until the amount of its particles having a size of 5  $\mu$ m or less reaches 40 wt %. 5 wt % of obtained frit particles and 95 wt % of commercially available hydroxylapatite powder having an average particle size of 0.1  $\mu$ m were subjected to wet mixing and then dried. 3 wt % of camphor with respect to 100 wt % of a theoretical end product was added as a binder, followed by mixing and drying to produce a sphere having a size of 8 mm by rubber pressing. Next, the sphere was perforated by NC lathe to form 12 cavities having a size of  $1\phi \times 2$  mm at a spherically symmetrical

position of a sphere surface. The sphere was then baked at 1200□ for an hour to produce a spherical filler having cavities formed on its surface. The filler was implanted in a thigh of a rabbit and taken out after 7 weeks for examination of bio-incompatibility. No foreign-body reaction was observed and bone formation was found around a portion where the filler was implanted. Accordingly, the examination proved that the filler fulfills its function.

# 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭59-171546

(1) Int. Cl.<sup>3</sup>
A 61 F 1/00

識別記号

庁内整理番号 7916—4 C 43公開 昭和59年(1984)9月28日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

## **9**代替骨用充塡材

20特

願 昭58-46775

②出 願 昭58(1983) 3 月18日

@発 明 者 近藤和夫

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

70発 明 者 食地辰則

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑫発 明 者 福浦雄飛

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑪出 願 人 日本特殊陶業株式会社

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

#### 明細層

- 発明の名称
   代替骨用充塡材
- 2. 特許請求の範囲
- (i) 骨腫瘍摘出後の骨欠損部に補充する代替骨用 充塡材において、燐酸カルシウム焼結体からな り、多面体形状又は球形状を有することを特徴 とする代替骨用充塡材。
- (2) 多面体又は球の表面に一又は二以上の穴及び /又は突起を有する特許請求の範囲第1項記 載の代替骨用充環材。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明は生体中の骨欠損部に補充する代替骨用 充塡材に関するものである。

骨腫瘍等の骨異常細胞を生体中から摘出した後に摘出部分に生じた骨欠損部に補充する代替骨としては、自家骨が最良とされ、自家骨では補充できない程に骨欠損部の容積が大きい場合には他人の骨、冷凍骨又はアクリルセメントが利用されていた。しかしながら、他人の骨及び冷凍骨はいず

れもその数量に限界があるうえに、我国では認可されていない。又アクリルセメントは数量的に問題はないが、生体観和性が良くない。そこでアクリルセメントに代わる人工代替骨材としてアルミナ焼結体の利用研究がなされたが、アルミナは本質的に生体との密着性に劣っているために実用に至ってない。

発明者等は各種セラミックスの代替骨材としての利用可能性を検討した結果、燐酸カルシウム焼結体が生体との異物反応を生ぜしめず且つ密着性に優れ、更に複雑な形状に加工することができるものであることを見出したのである。

本発明は上記の知見に基づいて得られたもので、 骨腫瘍摘出後の骨欠損部に補充する代替骨用充塡 材において、燐酸カルシウム焼結体からなり、多 面体形状又は球形状又はこれらの表面に穴及び/ 又は突起を有する形状を有することを特徴とする 代替骨用充塡材を提供するものである。

本発明代替骨用充塡材に使用する燐酸カルシウム焼結体としてはCa/P原子が1.4~1.75

の範囲にあるもの(A)(以下(A)と略称)が 望ましく、更に望ましくは、(A)85~99.5 重量%と衷に示すフリット(B)(以下(B)と 略称) 0.5~15重量%からなる焼結体(C) (以下(C)と略称)及び(C)77~97重量 %とY2033~23重量%とからなる焼結体が 好適であり、これらはそれぞれ特開昭55~ 56062号「高強度リン酸カルシウム焼結体の 製造法」、特開昭55-140756号「高強度 リン酸カルシウム焼結体」及び特開昭55-80771号「高強度リン酸カルシウム焼結体」 に開示されている。

	[フリット成分割合] モル%								
フリット 名	P205	BaO	Ca0	MgO	Zn0	Na 20	K <sub>2</sub> O	A1203	SiQ <sub>2</sub>
A <sup>†</sup>	4 6	3 2	2 0					2	
В	4 6	47	-	7					
С	4.7	-	4 4		9		· 		
D	60	2 0	5	5			5	5	٠.
E	4 3	3	4 1	2		1 0			1
F	47	3	4 9					1	
G	70	1 0		1 0	5			5	· ·

上記各燐酸カルシウム焼結体はいづれも本質的に生体との親和性及び密着性に優れたものであるが、代替骨用充塡材として使用する場合にはその形状は通常の多面体や球に限定されず、上記両特性を一層向上させることと充塡材の移動防止とを目的として成形時に表面に複数の穴や突起を形成しても良い。

以下実施例により説明する。

## 実施例1

焼成後の組成がモル基準で P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 7 %、B a O 2 . 5 %、C a O 4 9 . 5 %、A I<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 1 . 0 %となるように市版の H<sub>3</sub> P O<sub>4</sub>、B a C O<sub>3</sub>、C a C O<sub>8</sub>、M g C O<sub>3</sub>、及びA I<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を用いて秤量混合し、核混合物を温度1300で、保持時間 5 時間の条件で焼成し溶融状態とし、溶融物を急水冷することによってフリット 1 を得た。フリット 1 をトロンメルにて 5 μ m 以下の粒子が 4 0 重量%に達するまで粉砕し、得られたフリット粉末 5 重量%と平均粒径 0 . 1 μ m の市販水酸アパタイト粉末 9 5 重量%を混式

混合し乾燥し、バイングーとして最終理論生成物 100重量%に対し3重量%のカンファーを添加 混合し乾燥後、ラバープレス法により直径8 mmの はを製作し、次いでNC 放盤を用いて 1200 まで 0 × 2 mm の穴を 1200 の で 1200 の で 1200 の で 1 を 1 時間 の 条件 で 焼成することによって 東面に 下で 5 で で 1 を 1 時間 で 1 時間 で

### 実施例 2

焼成後の組成か C a / P 2 O 5 モル比 1 . 2 となるように市販の C a C O 3 及び H 3 P O 4 を用いて秤量混合し、該混合物を温度 1 3 0 0 C 、保持時間 2 時間の条件で焼成し溶融状態とし、溶融物を急水冷することによってフリット 2 を得た。フリット 2 を実施例 1 と同一条件で粉砕し、 得られたフリット粉末 6 重量%と平均粒径 0 . 5 μ m

の市販燐酸三カルシウム粉末85 重量%と市販 Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 粉末9重量%とを混式混合し乾燥し、バインダーとして最終理論生成物100重量%に対し3重量%のカンファーを添加混合し乾燥後、ウバーブレス法により一辺長10 mm の正八面体を製作し、次いで温度1200 c、保持時間1時間の条件で焼成することによって正八面体形充壌材を製作した。この充塡材を兎の大腿部に埋入したところ、実施例1と同様に充塡材の役目を果たしていた。

#### 実施例3

実施例2で得たフリット2と同一組成のフリット粉末6 重量%と平均粒径0.5μmの市販熔酸三カルシウム粉末85重量%と市販Y2 O3 粉末9重量%とをこれら全粉末の4倍重量の水を用いて湿式混合し泥漿とし、石膏型に流し込み、1日放置後、温度900で、保持時間1時間の条件で焼成することによって図に示す如く衷面に突起2を有する直径8mmの球形充塡材1を製造した。この充塡材を兎の大腿部に埋入したところ、実施例

1と同様に充塡材の役目を果たしていた。

以上のように本発明充塡材は、生体親和性、密 着性及び加工性に優れているので、生体材料とし て有用である。

尚、本発明充環材は、実施例で示したラバープレス成形法、鋳込み成形法のみならず、金型プレス成形法、射出成形法等各種従来成形法によって成形することができる。

また、実施例ではいずれも焼成前に成形したが、 表面に穴と突起の両方を有するような複雑な形状 のものについては焼成後に旋盤加工やドリル加工 によって加工するのが望ましく、本発明充塡材を 構成する燐酸カルシウム焼結体はこのような成形 加工をも容易に成さしめるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明代替骨用充填材の一実施例を示す 立体図である。

2 ----- 突起

特許出願人 日本特殊陶業株式会社 代表者 小川 修次

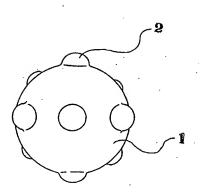


手 続 補 正 書 (自発)

昭和59年3月16日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

- 1 事件の表示 昭和5 8年特許顯 第46775号
- 2 発明の名称 代 替 骨 用 充 塡 材
- 8 補正をする者 事件との関係 特許出願人 〒 467-91 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 (454)日本特殊陶業株式会社 代表者 小川修次 (電話 <052> 264-4821) (連絡先東京管察所 440-6111)
- 4.補正の対象 明細督中、発明の詳細な説明の欄。
- 5. 補正の内容 別紙の通り



- 1.明細書第7頁第6行目、
- 「作し、次いで温度 1200 ° 、保持時間 1 時間 の」を「作し、次いで温度 1300 ° 、保持時間 2 時間の」に訂正します。
- 2 同第 8 頁第 1 行目から同第 1 4 行目までを下記の通り訂正します。
- 「1と同様に充填材の役目を果たしていた。 実施例4

実施例1と同一組成のフリット粉末と水酸アパタイト粉末を湿式混合し乾燥し、最終理論生成物 100 重量 5 に対し 30 重量 5 の樹脂 および 2 重量 5 の可塑剤を入れ、 2 時間混練し、低圧の射出成形にて表面に 1 4×2 mmの 次に 10 ル加工にて 1 4×1 mmの 穴を 8 個別で下リル加工にて 1 4×1 mmの 穴を 8 個別の 次に 1 が 表 成 は 2 とにより、 決 時面 に 突 起 が 穴を 有 する 政形に 埋入した と ころ、 実 施 例 1 と 元 複 材 の 役目を 果 たしていた。

以上のように本発明充塡材は生体親和性、 密着性かよび加工性に優れているので生体材料として有用である。なか、本発明充塡材は 実施例で示したラバ・ブレス成形法、銕込み成形法、低圧射出成形法のみならず、金型ブレス成形法等各種従来成形法によって成形するととができる。」

以上